

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/073351 A1

- (51) 国際特許分類: C10M 133/04, 133/16 // C10N 30:04, 30:06, 40:04, 40:25
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000913
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 25 日 (25.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-024309 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭電化工業株式会社 (ASAHI DENKA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1168553 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小石川 直己 (KOISHIKAWA, Naomi) [JP/JP]; 〒1168553 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 旭電化工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 曾我 道照, 外 (SOGA, Michiteru et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 国際ビルディング 8 階 曾我特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LUBRICATING OIL ADDITIVE AND LUBRICATING OIL COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 潤滑油添加剤及びそれを含有する潤滑油組成物

(57) Abstract: Disclosed is a lubricating oil additive with excellent cleaning performance which does not include a metal component such as calcium or magnesium. Also disclosed is a lubricating oil composition containing such a lubricating oil additive. The lubricating oil additive is characterized by containing a quaternary ammonium salt having a base number of at least 10 mgKOH/g. Examples of such a quaternary ammonium salt include quaternary ammonium salts obtained through salt-exchange of counter anions contained in cationic surfactants such as tetraalkylammonium chloride and tetraalkylammonium sulfate.

(57) 要約: 本発明は、カルシウムやマグネシウムなどの金属分を含有せず、清浄性能に優れる潤滑油添加剤及びそれを含有する潤滑油組成物を提供する。本発明に係る潤滑油添加剤は、塩基価が少なくとも 10 mg KOH/g である第四級アンモニウム塩を含むことを特徴とする。このような第四級アンモニウム塩としては、例えば、塩化テトラアルキルアンモニウムや硫酸テトラアルキルアンモニウム等のカチオン界面活性剤に含まれるカウンターアニオンを塩交換して得られる第四級アンモニウム塩が挙げられる。

WO 2005/073351 A1

## 明 細 書

潤滑油添加剤及びそれを含有する潤滑油組成物

技術分野

[0001] 本発明は、潤滑油添加剤及びそれを含有する潤滑油組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、エンジン油には、エンジン油の長寿命化を目的として金属系清浄剤が添加されている。この金属系清浄剤は、エンジン内部にスラッジが堆積するのを防止したり、燃料の燃焼副生物やエンジン油の劣化物である酸性物質を中和する働きがある。このような金属系清浄剤には、過塩基性のスルフォネート、フェネート、サリシレート等が使用されている。中でも過塩基性のカルシウムスルホネート、カルシウムサリシレート、マグネシウムスルホネート等の金属系清浄剤は、比較的安価で清浄性能に優れていることから、最も一般的に使用されている。

しかしながら、金属系清浄剤は燃料と共にその一部が燃焼されるため、金属系清浄剤に含まれる金属分が種々の問題を引き起こしている。具体的には、排ガスと共に放出された金属分が排ガス触媒に付着し、排ガス浄化性能を低下させたり、また、ディーゼルエンジンにおいては、ディーゼル微粒子除去装置(DPF)の粒子状物質(PM)除去性能を低下させるばかりか、DPFの再利用を阻害するという問題がある。そのため、金属系清浄剤の添加量を低減することが大きな課題となっている。

[0003] そこで、金属系清浄剤の添加量を低減するために、無灰系分散剤及びフェノール系無灰酸化防止剤を配合した潤滑油組成物(例えば、特許文献1を参照)や、特定のアミン化合物を配合した潤滑油組成物(例えば、特許文献2、3を参照)が提案されている。また、無灰分の分散剤、油溶性酸化防止剤及び油溶性ジヒドロカルビルジチオホスホレート配合した全硫酸化灰分の少ない潤滑油組成物が提案されている(例えば、特許文献4を参照)。

[0004] 特許文献1:特開2000-256690号公報

特許文献2:特開平9-100485号公報

特許文献3:特開平9-013067号公報

特許文献4:特許第2877887号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 近年、環境負荷の軽減という観点から、エンジン油などの潤滑油組成物中の金属分をこれまで以上に低減することが求められている。しかしながら、上記の潤滑油組成物はいずれも、スラッジ分散性や酸中和性などの清浄性能を維持しつつ、潤滑油組成物中の金属分を更に低減することは困難であった。

本発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、カルシウムやマグネシウムなどの金属分を含有せず、清浄性能に優れる潤滑油添加剤及びそれを含有する潤滑油組成物を提供することを目的としている。

### 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討し、特定の塩基価を有し、金属分を含有しない第四級アンモニウム塩が、従来の金属系清浄剤と同等以上の清浄性能を有することを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、塩基価が少なくとも10mgKOH/gである第四級アンモニウム塩を含む潤滑油添加剤である。

また、本発明は、上記潤滑油添加剤を、基油に対して0.1～10質量%含有する潤滑油組成物である。

なお、本発明における「金属」とは、「典型金属元素」及び「遷移金属元素」を指す。

### 発明の効果

- [0007] 本発明によれば、塩基価が少なくとも10mgKOH/gである第四級アンモニウム塩を含む潤滑油添加剤により、カルシウムやマグネシウムなどの金属分が極めて少なく、清浄性能に優れる潤滑油組成物を提供することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0008] 本発明による潤滑油添加剤は、塩基価が少なくとも10mgKOH/gである第四級アンモニウム塩を含むものである。この第四級アンモニウム塩は、潤滑油添加剤としてそのまま使用してもよいし、後述の潤滑油組成物に用いられる基油や他の添加剤

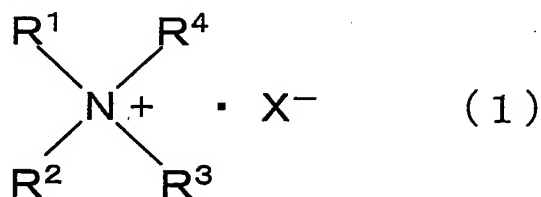
と混合した潤滑油添加剤として使用してもよい。

この第四級アンモニウム塩の塩基価は、スラッジ分散性や酸中和性の観点から高いことが好ましいが、あまりに塩基価が高いと潤滑油の摩擦係数を上昇させる、あるいは基油への溶解性が悪くなる恐れがあり好ましくない。このため、第四級アンモニウム塩の塩基価は、30～600mgKOH/gであることが好ましく、50～300mgKOH/gであることが更に好ましい。

ここで、本発明における塩基価は、第四級アンモニウム塩1g中に含まれる塩基性成分を中和するのに要する塩酸と当量の水酸化カリウムのミリグラム(mg)数であり、JIS K2501(石油製品及び潤滑油—中和価試験方法)の全塩基価測定方法により測定することができる。

[0009] このような第四級アンモニウム塩としては、例えば、塩化テトラアルキルアンモニウムや硫酸テトラアルキルアンモニウム等のカチオン界面活性剤に含まれるカウンターアニオンを塩交換して得られる第四級アンモニウム塩が挙げられる。中でも下記の一般式(1)で表される第四級アンモニウム塩が好ましい。

[0010] [化1]



(式中、 $\text{R}^1$ ～ $\text{R}^4$ はそれぞれ独立して、炭素数1～30の炭化水素基、 $-\text{R}^9\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{10}$ 又は $-\text{R}^{11}\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^{12}$ を表す。ただし、 $\text{R}^1$ ～ $\text{R}^4$ のうち少なくとも1つは炭素数1～30の炭化水素基である。 $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{11}$ は炭素数1～4の炭化水素基を表し、 $\text{R}^{10}$ 及 $\text{R}^{12}$ は炭素数1～30の炭化水素基又は水素原子を表す。 $\text{X}^-$ はアニオン性基を表す。)

[0011]  $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{10}$ 及 $R^{12}$ としての炭素数1〜30の炭化水素基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、2級ブチル、ターシャリブチル、ペンチル、イソペンチル、2級ペンチル、ネオペンチル、ターシャリペンチル、ヘキシル、2級ヘキシル、ヘプチル、2級ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、2級オクチル、ノニル、2級ノニル、デシル、2級デシル、ウンデシル、2級ウンデシル、ドデシル、2級ドデシル、トリデシル、イソトリデシル、2級トリデシル、テトラデシル、2級テトラデシル、ヘキサデシル、2級ヘキサデシル、ステアシル、エイコシル、ドコシル、テトラコシル、トリアコンチル、2-ブチルオクチル、2-ブチルデシル、2-ヘキシルオクチル、2-ヘキシルデシル、2-オクチルデシル、2-ヘキシルドデシル、2-オクチルドデシル、2-デシルテトラデシル、2-ドデシルヘキサデシル、モノメチル分枝-イソステアシル等のアルキル基;ビニル、アリル、プロペニル、イソプロペニル、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、イソペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、テトラデセニル、オレイル等のアルケニル基;フェニル、トルイル、キシリル、クメニル、メシチル、ベンジル、フェネチル、スチリル、シンナミル、ベンズヒドリル、トリチル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ブチルフェニル、ペンチルフェニル、ヘキシルフェニル、ヘプチルフェニル、オクチルフェニル、ノニルフェニル、デシルフェニル、ウンデシルフェニル、ドデシルフェニル、オクタデシルフェニル、スチレン化フェニル、p-クミルフェニル、フェニルフェニル、ベンジルフェニル、 $\alpha$ -ナフチル、 $\beta$ -ナフチル基等のアリール基;シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、メチルシクロペンチル、メチルシクロヘキシル、メチルシクロヘプチル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロヘプテニル、メチルシクロペンテニル、メチルシクロヘキセニル、メチルシクロヘプテニル基等のシクロアルキル基やシクロアルケニル基が挙げられる。

[0012]  $R^9$ 及び $R^{11}$ としての炭素数1〜4の炭化水素基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、2級ブチルが挙げられ、中でも、直鎖のアルキル基が好ましく、原料入手の容易さの観点から、エチル、プロピル及びイソプロピルが更に好ましい。

[0013] 上記一般式(1)において、 $X^-$ はアニオン性基を表す。アニオン性基である $X^-$ は、酸

性化合物HXとして表されるとき、酸性度の指標である $pK_a$  (平衡定数)が0より大きい値を有するものであればよい。

このようなアニオン性基としては、例えば、炭酸、ホウ酸、ケイ酸などの無機化合物；モノメチル炭酸、モノエチル炭酸などの炭酸エステル類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸(酪酸)、ペンタン酸(吉草酸)、イソペンタン酸(イソ吉草酸)、ヘキサン酸(カプロン酸)、ヘプタン酸、イソヘプタン酸、オクタン酸(カプリル酸)、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、ノナン酸(ペラルゴン酸)、イソノナン酸、デカン酸(カプリン酸)、イソデカン酸、ウンデカン酸、イソウンデカン酸、ドデカン酸(ラウリン酸)、イソドデカン酸、トリデカン酸、イソトリデカン酸、テトラデカン酸(ミリスチン酸)、ヘキサデカン酸(パルミチン酸)、オクタデカン酸(ステアリン酸)、イソステアリン酸、エイコサン酸(アラキン酸)、ドコサン酸(ベヘン酸)、テトラコサン酸(リグノセリン酸)、ヘキサコサン酸(セロチン酸)、オクタコサン酸(モンタン酸)、10-ウンデセン酸、ゾーマリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ガドレン酸、エルカ酸、セラコレイン酸、天然油脂から得られる混合脂肪酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、安息香酸、メチル安息香酸、エチル安息香酸、ブチル安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、ナフタレンカルボン酸、ジフェニルカルボン酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの有機カルボン酸由来のもの及び水酸基が挙げられる。中でも、原料入手の容易さ及び油への溶解性の観点から、炭酸、炭酸エステル、ホウ酸及び有機カルボン酸由来のもの及び水酸基が好ましい。

- [0014] 本発明の一般式(1)で表される第四級アンモニウム塩は、第三級アミン化合物、第三級アミンアミド化合物、第三級アミンエステル化合物及び第三級アミンアミドエステル化合物からなる群から選択される少なくとも1つの第三級アミン類を出発物質とし、これを四級化剤により四級化させることによって製造することができる。ただし、四級化して得られた化合物のカウンターアニオンが上記のアニオン性基以外の場合には、公知の方法により塩交換すればよい。また、四級化又は塩交換して得られた第四級アンモニウム塩のアニオン性基が水酸基の場合には、上記の酸性化合物HXで中和し、生成した水を脱水することにより、水酸基を有機カルボン酸由来のアニオン性基に換えることもできる。

[0015] 出発物質である第三級アミン化合物としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリテトラデシルアミン、トリヘキサデシルアミン、トリオクタデシルアミン、トリエイコシルアミン、トリドコシルアミン、トリテトラコシルアミン、トリヘキサコシルアミン、トリオクタコシルアミン、トリアコンチルアミン、モノメチルジエチルアミン、モノメチルジブチルアミン、モノメチルジヘキシルアミン、モノメチルジオクチルアミン、モノメチルジデシルアミン、モノメチルジドデシルアミン、モノメチルジテトラデシルアミン、モノメチルジヘキサデシルアミン、モノメチルジオクタデシルアミン、モノメチルジエイコシルアミン、モノメチルジドコシルアミン、モノメチルジテトラコシルアミン、モノメチルジヘキサコシルアミン、モノメチルジオクタコシルアミン、モノメチルジアコンチルアミン、ジメチルモノエチルアミン、ジメチルモノエチルアミン、ジメチルモノプロピルアミン、ジメチルモノブチルアミン、ジメチルモノアミルアミン、ジメチルモノヘキシルアミン、ジメチルモノヘプチルアミン、ジメチルモノオクチルアミン、ジメチルモノノニルアミン、ジメチルモノデシルアミン、ジメチルモノドデシルアミン、ジメチルモノテトラデシルアミン、ジメチルモノヘキサデシルアミン、ジメチルモノオクタデシルアミン、ジメチルモノエイコシルアミン、ジメチルモノドコシルアミン、ジメチルモノテトラコシルアミン、ジメチルモノヘキサコシルアミン、ジメチルモノオクタコシルアミン、ジメチルモノアコンチルアミン等のアルキル第三級アミン；トリアリルアミン、トリプロペニルアミン、トリエイソプロペニルアミン、トリブテニルアミン、トリエイソブテニルアミン、トリペンテニルアミン、トリエイソペンテニルアミン、トリヘキセニルアミン、トリヘプテニルアミン、トリオクテニルアミン、トリノネニルアミン、トリデセニルアミン、トリドデセニルアミン、トリテトラデセニルアミン、トリオレイルアミン、モノメチルジアリルアミン、モノメチルジプロペニルアミン、モノメチルジイソプロペニルアミン、モノメチルジブテニルアミン、モノメチルジイソブテニルアミン、モノメチルジペンテニルアミン、モノメチルジイソペンテニルアミン、モノメチルジヘキセニルアミン、モノメチルジヘプテニルアミン、モノメチルジオクテニルアミン、モノメチルジノネニルアミン、モノメチルジデセニルアミン、モノメチルジドデセニルアミン、モノメチルジテトラデセニルアミン、モノメチルジオレイルアミン、ジメチルモノアリルアミン、ジメチルモノブ

ロペニルアミン、ジメチルモノイソプロペニルアミン、ジメチルモノブテニルアミン、ジメチルモノイソブテニルアミン、ジメチルモノペンテニルアミン、ジメチルモノイソペンテニルアミン、ジメチルモノヘキセニルアミン、ジメチルモノヘプテニルアミン、ジメチルモノオクテニルアミン、ジメチルモノノネニルアミン、ジメチルモノデセニルアミン、ジメチルモノドデセニルアミン、ジメチルモノテトラデセニルアミン、ジメチルモノオレイルアミン等のアルケニル基を有する第三級アミン；トリフェニルアミン、トリトルイルアミン、トリキシリルアミン、トリクメニルアミン、トリベンジルアミン、トリスチリルアミン、トリシンナミルアミン、トリベンズヒドリルアミン、トリエチルフェニルアミン、トリプロピルフェニルアミン、トリブチルフェニルアミン、トリヘキシルフェニルアミン、トリオクチルフェニルアミン、トリノニルフェニルアミン、トリデシルフェニルアミン、トリドデシルフェニルアミン、トリスチレン化フェニルアミン、トリp-クミルフェニルアミン、トリベンジルフエニルアミン、トリ $\alpha$ -ナフチルアミン、トリ $\beta$ -ナフチルアミン、モノメチルジフェニルアミン、モノメチルジトルイルアミン、モノメチルジキシリルアミン、モノメチルジクメニルアミン、モノメチルジベンジルアミン、モノメチルジスチリルアミン、モノメチルジシンナミルアミン、モノメチルジベンズヒドリルアミン、モノメチルジエチルフェニルアミン、モノメチルジプロピルフェニルアミン、モノメチルジブチルフェニルアミン、モノメチルジヘキシルフェニルアミン、モノメチルジオクチルフェニルアミン、モノメチルジノニルフェニルアミン、モノメチルジデシルフェニルアミン、モノメチルジドデシルフェニルアミン、モノメチルジスチレン化フェニルアミン、モノメチルジp-クミルフェニルアミン、モノメチルジベンジルフエニルアミン、モノメチルジ $\alpha$ -ナフチルアミン、モノメチルジ $\beta$ -ナフチルアミン、ジメチルモノフェニルアミン、ジメチルモノトルイルアミン、ジメチルモノキシリルアミン、ジメチルモノクメニルアミン、ジメチルモノベンジルアミン、ジメチルモノスチリルアミン、ジメチルモノシンナミルアミン、ジメチルモノベンズヒドリルアミン、ジメチルモノエチルフェニルアミン、ジメチルモノプロピルフェニルアミン、ジメチルモノブチルフェニルアミン、ジメチルモノヘキシルフェニルアミン、ジメチルモノオクチルフェニルアミン、ジメチルモノノニルフェニルアミン、ジメチルモノデシルフェニルアミン、ジメチルモノドデシルフェニルアミン、ジメチルモノスチレン化フェニルアミン、ジメチルモノp-クミルフェニルアミン、ジメチルモノベンジルフエニルアミン、ジメチルモノ $\alpha$ -ナフチルアミン、ジ

メチルモノβ-ナフチルアミン等のアリール基を有する第三級アミン;アマニ油、オリーブ油、カカオ脂、ゴマ油、コメヌカ油、サフラワー油、大豆油、ツバキ油、コーン油、ナタネ油、パーム油、パーム核油、ひまし油、ひまわり油、綿実油、ヤシ油等の植物性油脂、牛脂、豚脂、乳脂、魚油、鯨油等の動物性油脂などの天然油脂から得られる脂肪酸を原料にした第三級アミンが挙げられる。

[0016] 出発物質である三級アミンアミド化合物には、以下の方法によって製造することができる。ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、エチレンプロピレントリアミン等の一級アミン基を2個及び二級アミン基を1個有するトリアミン;ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン、ビス(3-アミノプロピル)エチルアミン、ビス(3-アミノプロピル)プロピルアミン、ビス(3-アミノプロピル)ブチルアミン、ビス(3-アミノプロピル)ベンジルアミン等の一級アミン基を2個及び三級アミン基を1個有するトリアミン;N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジエチルエチレンジアミン、N, N-ジプロピルエチレンジアミン、N, N-ジブチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルプロピレンジアミン、N, N-ジエチルプロピレンジアミン、N, N-ジプロピルプロピレンジアミン、N, N-ジブチルプロピレンジアミン等の一級アミン基を1個有するジアミン等のアミン化合物と、脂肪酸、脂肪酸クロライド又は脂肪酸エステルとを反応させて、アミン化合物の一級アミン基をアミド化することにより、アミンアミド化合物が得られる。得られた化合物が第二級アミンアミド化合物の場合には、二級アミン基をハロゲン化炭化水素や硫酸ジアルキル等で三級化することにより三級アミンアミド化合物を得ることができる。

[0017] 出発物質である第三級アミンエステル化合物には、例えば、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-プロピルジエタノールアミン、N-イソプロピルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジプロピルエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、N-シクロヘキシルジエタノールアミン、N-ベンジルジエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-シクロヘキシルジイソプロパノールアミン、N-ベンジルジイソプロパノールアミン、トリブタノールアミン等の第三級アルカノールアミンが挙げられる。

また、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エ

チルエタノールアミン、N-プロピルエタノールアミン、N-イソプロピルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-シクロヘキシルエタノールアミン、N-ベンジルエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-シクロヘキシルイソプロパノールアミン、N-ベンジルイソプロパノールアミン、モノブタノールアミン、ジブタノールアミン等の第一級又は第二級アルカノールアミンを、ハロゲン化炭化水素や硫酸ジアルキル等で三級化した後、脂肪酸、脂肪酸クロライド又は脂肪酸エステルと反応させて、アミン化合物の水酸基をエステル化させることにより、第三級アミンエステル化合物を得ることもできる。

[0018] 出発物質である第三級アミンアミドエステル化合物は、以下の方法によって製造することができる。N-メタノールエチレンジアミン、N-エタノールエチレンジアミン、N-プロパノールエチレンジアミン、N-ブタノールエチレンジアミン、N, N-ジメタノールエチレンジアミン、N, N-ジエタノールエチレンジアミン、N, N-ジプロパノールエチレンジアミン、N, N-ジブタノールエチレンジアミン、N-メタノールプロピレンジアミン、N-エタノールプロピレンジアミン、N-プロパノールプロピレンジアミン、N-ブタノールプロピレンジアミン、N, N-ジメタノールプロピレンジアミン、N, N-ジエタノールプロピレンジアミン、N, N-ジプロパノールプロピレンジアミン、N, N-ジブタノールプロピレンジアミン等のアルカノールジアミンと、脂肪酸、脂肪酸クロライド又は脂肪酸エステルとを反応させて、アルカノールジアミンの一級アミン基と水酸基とをアミド化及びエステル化反応させることにより、アミンアミドエステル化合物を得ることができる。得られた化合物が第二アミンアミドエステル化合物の場合には、二級アミン基をハロゲン化炭化水素や硫酸ジアルキル等で三級化することにより三級アミンアミドエステル化合物を得ることができる。

[0019] 一級アミン基のアミド化又は一級アミン基と水酸基とのアミド化及びエステル化に用いる脂肪酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸(酪酸)、ペンタン酸(吉草酸)、イソペンタン酸(イソ吉草酸)、ヘキサン酸(カプロン酸)、ヘプタン酸、イソヘプタン酸、オクタン酸(カプリル酸)、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、ノナン酸(ペラルゴン酸)、イソノナン酸、デカン酸(カプリン酸)、イソデカン酸、ウンデカン

酸、イソウンデカン酸、ドデカン酸(ラウリン酸)、イソドデカン酸、トリデカン酸、イソトリデカン酸、テトラデカン酸(ミリスチン酸)、ヘキサデカン酸(パルミチン酸)、オクタデカン酸(ステアリン酸)、イソステアリン酸、エイコサン酸(アラキン酸)、ドコサン酸(ベヘン酸)、テトラコサン酸(リグノセリン酸)、ヘキサコサン酸(セロチン酸)、オクタコサン酸(モンタン酸)、10-ウンデセン酸、ゾーマリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ガドレン酸、エルカ酸、セラコレイン酸等が挙げられる。また、天然油脂から得られる混合脂肪酸であってもよい。天然油脂としては、例えば、アマニ油、エノ油、オイチシカ油、オリーブ油、カカオ脂、カポック油、白カラシ油、ゴマ油、コメヌカ油、サフラワー油、シアナット油、シナギリ油、大豆油、茶実油、ツバキ油、コーン油、ナタネ油、パーム油、パーム核油、ひまし油、ひまわり油、綿実油、ヤシ油、木ロウ、落花生油等の植物性油脂；馬脂、牛脂、牛脚脂、牛酪脂、豚脂、山羊脂、羊脂、乳脂、魚油、鯨油等の動物性油脂が挙げられる。

[0020] 四級化の反応方法としては、公知の方法を用いることができる。一般的には、オートクレーブ中に第三級アミンを仕込んだ後、60℃～200℃で四級化剤を添加し、反応終了まで熟成する。また、反応速度や反応率を上げるために、窒素やヘリウムなどの不活性ガスで加圧してもよい。四級化剤の添加量は、第三級アミン1モルに対して、1.0～4.0モル、好ましくは1.1～2.5モル、更に好ましくは1.1～1.8モルである。四級化剤の添加量が少なすぎると反応が完結せず、多過ぎると未反応の四級化剤が大量に残り、大気に放出されるなど環境にも悪影響を与える恐れがある。

[0021] 四級化に用いる四級化剤には、例えば、塩化メチル、塩化ベンジル、塩化シクロヘキシル、臭化メチル、臭化ベンジル、臭化シクロヘキシル等の有機ハロゲン化物；硫酸ジメチル、硫酸ジエチル等のジアルキル硫酸；炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等の炭酸ジアルキル；リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸トリアルキル等が挙げられる。なかでも、原料入手の容易さ及び取り扱いの点から、塩化メチルや炭酸ジメチルの使用が好ましい。

[0022] 塩交換する方法としては、公知の方法を制限なく用いることができる。例えば、第三級アミン類とハロゲン化アルキルとを反応させて得られるハロゲン化第四級アンモニウム塩を、電解法(特公昭45-28564号公報)、イオン交換樹脂法(特開昭52-300

9号公報)などの方法で水酸化第四級アンモニウムを合成し、これを酸性化合物HXで中和して、生成する水を除去する方法や、ハロゲン化第四級アンモニウム塩と、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムなどの無機アルカリとを溶媒中で反応させ、生成する無機塩を除去して得られる水酸化第四級アンモニウムを酸性化合物HXで中和する方法などが挙げられる。

[0023] また、四級化反応及び塩交換反応においては、反応を阻害しない範囲の有機溶剤を使用することができる。ここで使用できる有機溶剤は特に限定はされないが、脂肪族、脂環族、芳香族、複素環式化合物若しくはこれらの混合物、又は一般的な潤滑油が挙げられ、より具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、リグロイン、石油エーテル等のアルカン類、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、2-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール類、ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルイソブチルエーテル、エチルイソプロピルエーテル等のアルキルエーテル類、アセトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族類、ポリ- $\alpha$ -オレフィン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、ポリブテン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ポリアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル、アルキル置換ジフェニルエーテル、ポリオールエステル、二塩基酸エステル、シリコン油、フッ素化油等の合成油、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油又はこれらを精製した精製鉱油類等が挙げられる。中でも、反応生成物の溶解性および取扱いの観点から、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテル等のアルカン類、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油等が好ましい。また、これらの溶媒を加えることは、副生成物、不純物を効果的に除去し、固体の反応生成物を溶解する上で好ましい。

[0024] 本発明による潤滑油組成物は、上記潤滑油添加剤を、基油に対して0.1〜10質量%、好ましくは0.2〜8質量%含有するものである。この範囲内であれば、潤滑性を損なうことなく、スラッジ分散性や酸中和性などの清浄性能を向上させることができ

る。

基油としては、潤滑油の基油として一般的に用いられているものであればよく、鉱油、炭化水素系合成油及びこれらの混合物が挙げられる。より具体的には、ポリ- $\alpha$ -オレフィン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、ポリブテン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ポリアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル、アルキル置換ジフェニルエーテル、ポリオールエステル、二塩基酸エステル、リン酸エステル、亜リン酸エステル、炭酸エステル、シリコーン油、フッ素化油等の合成油、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油又はこれらを精製した精製鉱油類等が挙げられる。

[0025] また、本発明の潤滑油組成物は、公知の潤滑油添加剤の添加を拒むものではなく、使用目的に応じて、酸化防止剤、有機モリブデン系添加剤、極圧剤、油性向上剤、金属系清浄剤、分散剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、防錆剤、腐食防止剤、消泡剤などを添加してもよい。

[0026] 酸化防止剤としては、例えば、ジシクロオホスフェート系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等が挙げられる。これらの酸化防止剤の好ましい配合量は、基油に対して0.1〜5質量%である。

[0027] 有機モリブデン系添加剤としては、例えば、硫化オキシモリブデンジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジチオホスフェート、脂肪酸モリブデン塩、硫化オキシモリブデンキサンテート、三酸化モリブデンと酸性リン酸エステルとの反応生成物、三酸化モリブデンと脂肪酸ジエタノールアミドとの反応生成物、三酸化モリブデンとグリセリンモノ脂肪酸エステルとの反応生成物、スクシンイミド、カルボン酸アミド、マンニッヒ塩基又はこれらのホウ素化合物と三酸化モリブデンとの反応生成物、アミンと5価又は6価のモリブデン原子を有するモリブデン化合物との反応生成物等が挙げられる。これらの有機モリブデン系添加剤の好ましい配合量は、基油に対して0.001〜5質量%である。

[0028] 極圧剤としては、例えば、硫化油脂、オレフィンポリスルフィド、ジベンジルスルフィド等の硫黄系化合物；モノオクチルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリフェニルフォスファイト、トリブチルフォスファイト、チオリン酸エステル等のリン化合物；チオリン酸金属塩、チオカルバミン酸金属塩、酸性リン酸エステル金属塩等の有機金属化

合物等が挙げられる。これらの極圧剤の好ましい配合量は、基油に対して0.1～10質量%である。

- [0029] 油性向上剤としては、例えば、オレイルアルコール、ステアシルアルコール等の高級アルコール；オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸；オレイルグリセリンエステル、ラウリルグリセリンエステル、オレイルソルビタンエステル、オレイルトリメチロールプロパンエステル等のエステル類；ラウリルアミド、オレイルアミド、ステアシルアミド等のアミド類；ラウリルアミン、オレイルアミン、ステアシルアミン等のアミン類；ラウリルグリセリンエーテル、オレイルグリセリンエーテル等のエーテル類等が挙げられる。これらの油性向上剤の好ましい配合量は、基油に対して0.1～10質量%である。
- [0030] 金属系清浄剤としては、例えば、カルシウム、マグネシウム、バリウムなどのスルフォネート、フェネート、サリシレート、ホスフォネート及びこれらの過塩基性塩等が挙げられる。これらの金属系清浄剤の配合量は、環境負荷の軽減という観点から少ないことが好ましいが、潤滑油組成物に更なる清浄性が求められる場合には、基油に対して0～10質量%、好ましくは0～5質量%配合してもよい。
- [0031] 分散剤としては、例えば、コハク酸イミド、ベンジルアミン、コハク酸エステル又はこれらのホウ素変性物等が挙げられる。これら分散剤の好ましい配合量は、基油に対して0.5～10質量%である。
- [0032] 粘度指数向上剤としては、例えば、ポリ(C1～18)アルキルメタクリレート、(C1～18)アルキルアクリレート／(C1～18)アルキルメタクリレート共重合体、ジエチルアミノエチルメタクリレート／(C1～18)アルキルメタクリレート共重合体、エチレン／(C1～18)アルキルメタクリレート共重合体、ポリイソブチレン、ポリアルキルスチレン、エチレン／プロピレン共重合体、スチレン／マレイン酸エステル共重合体、スチレン／マレイン酸アミド共重合体、スチレン／ブタジエン水素化共重合体、スチレン／イソプレン水素化共重合体等が挙げられる。平均分子量は10,000～1,500,000程度である。これら粘度指数向上剤の好ましい配合量は、基油に対して0.1～20質量%である。
- [0033] 流動点降下剤としては、例えば、ポリアルキルメタクリレート、ポリアルキルアクリレート、ポリアルキルスチレン、ポリビニルアセテート等が挙げられる。平均分子量は1000

〜100,000程度である。これらの流動点降下剤の好ましい配合量は、基油に対して0.005〜3質量%である。

[0034] 防錆剤としては、例えば、亜硝酸ナトリウム、酸化パラフィンワックスカルシウム塩、酸化パラフィンワックスマグネシウム塩、牛脂脂肪酸アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアミン塩、アルケニルコハク酸又はアルケニルコハク酸ハーフエステル（アルケニル基の分子量は100〜300程度）、ソルビタンモノエステル、ペンタエリスリールモノエステル、ノニルフェノールエトキシレート、ラノリン脂肪酸エステル、ラノリン脂肪酸カルシウム塩等が挙げられる。これら防錆剤の好ましい配合量は、基油に対して0.01〜5質量%である。

[0035] 腐食防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、テトラアルキルチウラムジサルファイド等が挙げられる。これらの腐食防止剤の好ましい配合量は、基油に対して0.01〜3質量%である。

[0036] 消泡剤としては、例えば、ポリジメチルシリコーン、トリフルオロプロピルメチルシリコーン、コロイダルシリカ、ポリアルキルアクリレート、ポリアルキルメタクリレート、アルコールエトキシ／プロポキシレート、脂肪酸エトキシ／プロポキシレート、ソルビタン部分脂肪酸エステル等が挙げられる。これら消泡剤の好ましい配合量は、基油に対して0.001〜1質量%である。

[0037] 本発明の潤滑油組成物は、内燃機関潤滑油、駆動系潤滑油（マニュアルトランスミッション油、デファレンシャルギヤ油、オートマチックトランスミッション油など）、金属加工用潤滑油、等速ジョイント用グリースを始めとする自動車用グリース、工業用グリースとして好適に使用することができる。中でもガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ジェットエンジン等の内燃機関用の潤滑油として好適に使用することができる。

## 実施例

[0038] 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例中、%は特に記載が無い限り質量基準である。

まず、下記に示す配合の基準油を調製した。次に、下記の基準油及び各添加剤を用いて下記の表1に示す配合にて、実施例1〜5及び比較例1〜5の潤滑油組成物を調製した。なお、実施例1〜5及び比較例1〜4においては、潤滑油組成物の全塩

基価が5mgKOH/gになるように、添加剤を添加した。

<基油>

鉱油系高度VI油

動粘度4.1mm<sup>2</sup>/s(100℃)、18.3mm<sup>2</sup>/s(40℃)、粘度指数(VI)=126

[基準油配合表]

基油	100質量部
コハク酸イミド系分散剤	5.0質量部
フェノール系酸化防止剤	0.3質量部
アミン系酸化防止剤	0.3質量部
ジチオリン酸亜鉛	1.0質量部

[0039] <添加剤>

(A-1:本発明品)

重炭酸ジオレイルジメチルアンモニウム

塩基価:92mgKOH/g

金属分:0%

(A-2:本発明品)

ジオレイルジメチルアンモニウムプロピオン酸

塩基価:90mgKOH/g

金属分:0%

(A-3:本発明品)

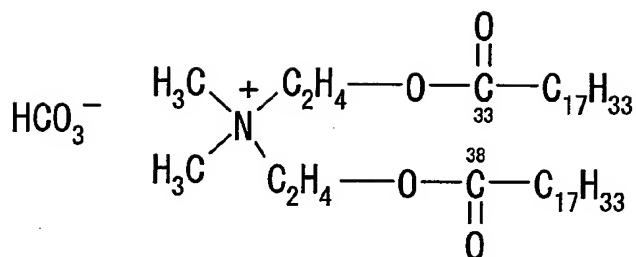
重炭酸トリドデシルモノメチルアンモニウム

塩基価:93mgKOH/g

金属分:0%

(A-4:本発明品)

[0040] [化2]

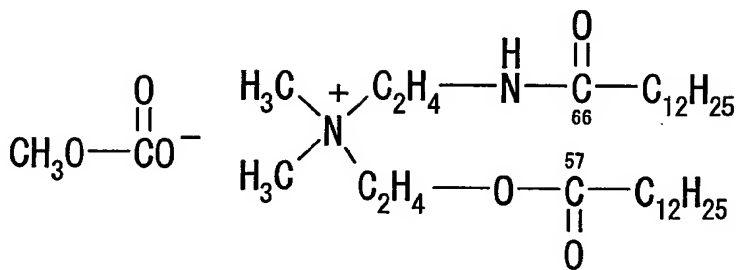


鹽基価: 77mgKOH/g

金属分:0%

(A-5:本発明品)

[0041] [化3]



鹽基価: 95mgKOH/g

金属分:0%

(B-1:比較品)

カルシウムスルホネート

鹽基価: 300mgKOH/g

金属分:12.6%

(B-2:比較品)

カルシウムスルホネート

塩基価:100mgKOH/g

金属分:4.3%

(B-3:比較品)

マグネシウムサリシレート

塩基価:200mgKOH/g

金属分:3.1%

(B-4:比較品)

ジオレイルジモノメチルアミン

塩基価:105mgKOH/g

金属分:0%

(B-5:比較品)

ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド

塩基価:0mgKOH/g

金属分:0%

[0042] <試験油の酸化安定性試験>

JIS K-2514(潤滑油-酸化安定度試験方法)に準拠して、触媒として銅板と鉄板を入れたガラス容器に、試料250mlを入れ、1300rpmで空気を巻き込むように攪拌しながら、165.5℃で1週間加熱した。試験前及び試験後の潤滑油組成物について、動粘度(40℃)及び全塩基価を測定した。試験前の動粘度および試験後の動粘度から動粘度差を求め、試験前の全塩基価及び試験後の全塩基価から全塩基価の減少量を求めた。また、試験後の潤滑油組成物をろ過し、トルエンで洗浄後に乾燥して、生成したスラッジ量を測定した。

試験前後の動粘度差が小さく、全塩基価の減少量が少ないもののほど酸化安定性が高いことを示し、生成したスラッジ量が少ないほど金属への腐食が少なく、且つ分散性が高いことを示す。これらの結果を表1に示す。

[0043] [表1]

		添加剤 (%)	動粘度 (mm <sup>2</sup> /S, 40℃)			全塩基価 (mgKOH/g)			スラッジ量 (g)	金属分 (ppm)
			前	後	差	前	後	減少量		
基準油		—	60.5	55.8	4.7	0.96	<0	—	0.2342	0
実施例	1	A-1 (4.4)	67.5	66.6	0.9	5.08	3.11	1.97	0.0421	0
	2	A-2 (4.5)	68.3	67.7	0.6	5.02	3.01	2.01	0.0338	0
	3	A-3 (4.3)	67.8	67.4	0.4	5.03	3.02	2.01	0.0397	0
	4	A-4 (5.2)	67.2	66.8	0.4	5.06	3.01	2.05	0.0403	0
	5	A-5 (4.2)	67.7	67.1	0.6	5.01	3.10	1.91	0.0367	0
比較例	1	B-1 (1.3)	69.5	69.0	0.5	5.05	3.04	1.99	0.0421	1640
	2	B-2 (4.0)	70.8	70.0	0.8	5.03	3.00	2.03	0.0482	1720
	3	B-3 (2.0)	70.1	69.5	0.6	5.06	2.98	2.06	0.0521	620
	4	B-4 (3.8)	65.3	61.3	4.0	5.12	<0	>5.12	0.1623	0
	5	B-5 (4.0)	66.0	58.2	7.8	0.97	<0	—	0.2054	0

\* 添加剤(%)は、基準油に対する添加剤の添加割合を示す。

\* 金属分は、清浄剤由来のものを示す。

\* 基準油及びB-5の全塩基価は、試験前約1、試験後0以下なので差は未記入。

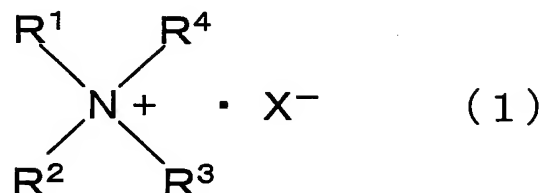
[0044] 表1から明らかなように、本発明の潤滑油組成物は、動粘度差 $0.4\sim 0.9\text{mm}^2/\text{S}$ 、全塩基価の減少量 $1.91\sim 2.05\text{mgKOH/g}$ と優れた酸化安定性を示し、スラッ

ジ量0.0338〜0.421gと優れたスラッジ分散性を示した。また、従来の金属系清浄剤(B-1〜B-3)を添加した潤滑油組成物と比較しても、動粘度差、スラッジ量、全塩基価の減少量すべてにおいて同等以上であった。さらに、本発明の潤滑油組成物は、清浄剤由来の金属分を含有しないので、内燃機関潤滑油として用いても、排ガス触媒の排ガス浄化性能やディーゼル微粒子除去装置の粒子状物質除去性能を低下させることがない。

これに対して、105mgKOH/gの塩基価を有する第三級アミン化合物(B-4)を添加した比較例4及び塩基価が0mgKOH/gである第四級アンモニウム塩(B-5)を添加した比較例5は、酸化安定性およびスラッジ分散性が劣っていた。

## 請求の範囲

- [1] 塩基価が少なくとも10mgKOH/gである第四級アンモニウム塩を含む潤滑油添加剤。
- [2] 前記第四級アンモニウム塩が、下記の一般式(1)  
[化1]



(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して、炭素数1～30の炭化水素基、 $-R^9O-CO-R^{10}$ 又は $-R^{11}NH-CO-R^{12}$ を表す。ただし、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも1つは炭素数1～30の炭化水素基である。 $R^9$ 及び $R^{11}$ は炭素数1～4の炭化水素基を表し、 $R^{10}$ 及 $R^{12}$ は炭素数1～30の炭化水素基又は水素原子を表す。 $X^-$ はアニオン性基を表す。)で表される請求項1に記載の潤滑油添加剤。

- [3] 前記 $X^-$ が、炭酸、炭酸エステル、ホウ酸及び有機カルボン酸由来のアニオン性基、並びに水酸基からなる群から選択される請求項1又は2に記載の潤滑油添加剤。
- [4] 内燃機関潤滑油用又は駆動系潤滑油用である請求項1～3の何れか一項に記載の潤滑油添加剤。
- [5] 請求項1～4の何れか一項に記載の潤滑油添加剤を、基油に対して0.1～10質量%含有する潤滑油組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000913

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C10M133/04, 133/16//C10N30:04, 30:06, 40:04, 40:25  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C10M133/04-133/16, C10N30:04-30:06, 40:04, 40:25-40:28  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 56-8380 A (Texaco Development Corp.), 28 January, 1981 (28.01.81)	1-5
X	JP 6-158075 A (THE LUBRIZOL CORP.), 07 June, 1994 (07.06.94)	1-5
X	JP 32-3263 B1 (Masanori SATO), 01 June, 1957 (01.06.57)	1-5
X	JP 59-227982 A (Kao Soap Co., Ltd. et al.), 21 December, 1984 (21.12.84)	1-5
X	JP 11-193391 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd. et al.), 21 July, 1999 (21.07.99)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 April, 2005 (20.04.05)		Date of mailing of the international search report 17 May, 2005 (17.05.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000913

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-199881 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd. et al.), 27 July, 1999 (27.07.99)	1-5
X	JP 10-195476 A (Lion Corp.), 28 July, 1998 (28.07.98)	1-5
X	JP 7-305083 A (Hitachi, Ltd.), 21 November, 1995 (21.11.95)	1-5

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2005/000913

JP 56-8380 A	1981.01.28	BE 884063 A	1980.12.29
		BR 8003321 A	1980.12.30
		CA 1146557 A	1983.05.17
		DE 3023362 A1	1981.01.15
		FR 2460300 A1	1981.02.27
		GB 2054607 A	1981.02.18
		IT 1131391 B	1986.06.18
		US 4253980 A	1981.03.03
		US 4306070 A	1981.12.15
JP 6-158075 A	1994.06.07	AU 9341578 A	1994.01.13
		BR 9302347 A	1994.02.16
		CA 2099802 A1	1994.01.09
		CN 1081706 A	1994.02.09
		DE 69311215 T2	1997.07.10
		EP 578490 A1	1994.01.12
		IL 106236 A	1996.05.14
		US 5308521 A	1994.05.03
JP 32-3263 B1	1957.06.01	(Family: none)	
JP 59-227982 A	1984.12.21	(Family: none)	
JP 11-193391 A	1999.07.21	(Family: none)	
JP 11-199881 A	1999.07.27	(Family: none)	
JP 10-195476 A	1998.07.28	(Family: none)	
JP 7-305083 A	1995.11.21	(Family: none)	

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup>C10M 133/04, 133/16  
//C10N 30:04, 30:06, 40:04, 40:25

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup>C10M 133/04-133/16,  
C10N 30:04-30:06, 40:04, 40:25-40:28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 56-8380 A (テキサコ・ディベロップメント・コーポレーション), 1981.01.28	1-5
X	JP 6-158075 A (ザ ルブリゾル コーポレイション), 1994.06.07	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.04.2005

国際調査報告の発送日

17.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

9280

## C (続き) . 関連すると認められる文献.

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 32-3263 B1 (佐藤正典), 1957. 06. 01	1-5
X	J P 59-227982 A (花王石鹼株式会社 外1名), 1984. 12. 21	1-5
X	J P 11-193391 A (三洋化成工業株式会社 外1名), 1999. 07. 21	1-5
X	J P 11-199881 A (三洋化成工業株式会社 外1名), 1999. 07. 27	1-5
X	J P 10-195476 A (ライオン株式会社), 1998. 07. 28	1-5
X	J P 7-305083 A (株式会社日立製作所), 1995. 11. 21	1-5

JP 56-8380 A	1981. 01. 28	BE 884063 A	1980. 12. 29
		BR 8003321 A	1980. 12. 30
		CA 1146557 A	1983. 05. 17
		DE 3023362 A1	1981. 01. 15
		FR 2460300 A1	1981. 02. 27
		GB 2054607 A	1981. 02. 18
		IT 1131391 B	1986. 06. 18
		US 4253980 A	1981. 03. 03
		US 4306070 A	1981. 12. 15
JP 6-158075 A	1994. 06. 07	AU 9341578 A	1994. 01. 13
		BR 9302347 A	1994. 02. 16
		CA 2099802 A1	1994. 01. 09
		CN 1081706 A	1994. 02. 09
		DE 69311215 T2	1997. 07. 10
		EP 578490 A1	1994. 01. 12
		IL 106236 A	1996. 05. 14
		US 5308521 A	1994. 05. 03
JP 32-3263 B1	1957. 06. 01	ファミリーなし	
JP 59-227982 A	1984. 12. 21	ファミリーなし	
JP 11-193391 A	1999. 07. 21	ファミリーなし	
JP 11-199881 A	1999. 07. 27	ファミリーなし	
JP 10-195476 A	1998. 07. 28	ファミリーなし	
JP 7-305083 A	1995. 11. 21	ファミリーなし	